



(51) 国際特許分類6 C09J 133/06, 125/02, 131/02, 133/02, 133/18, 133/24, 7/02	A1	(11) 国際公開番号 WO97/07174 (43) 国際公開日 1997年2月27日(27.02.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02492 (22) 国際出願日 1995年12月6日(06.12.95) (30) 優先権データ 特願平7/206997 1995年8月14日(14.08.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石川 善信(ISHIKAWA, Yoshinobu)[JP/JP] 北山 博昭(KITAYAMA, Hiroaki)[JP/JP] 野村 正樹(NOMURA, Masaki)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 啓, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: AQUEOUS EMULSION FOR PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF (54)発明の名称 粘着剤用水性エマルジョン及びその製造方法 (57) Abstract An aqueous emulsion for pressure-sensitive adhesives prepared by emulsifying a monomer mixture containing at least 50 wt.% (based on the total amount of the monomer mixture) of an alkyl (meth)acrylate wherein the alkyl moiety has 9 to 13 carbon atoms in an aqueous solution of a surfactant in fine particles having a mean particle diameter of 2.0 μ m or below and polymerizing the monomer mixture in the presence of a water-soluble polymerization initiator provides a pressure-sensitive adhesive excellent in resistance to moisture, water and weathering, adhesion to nonpolar adherends such as polyolefin plastics, and balance of performances.		

(57) 要約

そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも50重量%の量で含有する単量体混合物を、界面活性剤水溶液中に乳化分散させ、平均粒径が2.0 μm 以下の微粒子とし、次いで、水溶性の重合開始剤の存在下で、単量体を重合することで得られる粘着剤用水性エマルジョンは、耐湿性、耐水性、耐候性、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着体への接着性に優れ、かつ、粘着性能のバランスに優れた粘着剤を提供する。

附帯としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロヴァキア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ共和国						

明細書

粘着剤用水性エマルジョン及びその製造方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、粘着剤用水性エマルジョン及びその製造方法、並びに当該粘着剤用水性エマルジョンを用いて製造された粘着剤に関する。

関連技術の記述

近年、粘着剤分野においては、地球環境、労働環境、資源の有効利用の観点から、溶剤型粘着剤組成物の水性エマルジョン型粘着剤組成物への転換が望まれている。そのような水性エマルジョン型粘着剤組成物の一つとして、そのアルキル部分の炭素数が8以下である（メタ）アクリル酸エステルがその主たる構成単量体である高分子からなるエマルジョン型粘着剤組成物（以下、アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物－1という）が知られている。この粘着剤組成物－1は、主に乳化重合法で製造され、ラベル等の用途で広く利用されている。しかしながら、アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物－1から形成される皮膜は、耐湿性及び耐水性の点で、溶剤型粘着剤組成物のそれに劣る。従って、高度の性能が要求される用途では、溶剤型粘着剤組成物が多用され、そのエマルジョン型粘着剤組成物への転換は、充分には進んでいない。

ポリマーエマルジョンから形成される皮膜の耐水性を改善する方法として、乳化重合にラジカル重合性の乳化分散剤を用いる方法は公知である。具体的には、ラジカル重合性の乳化剤を用いてアクリル酸エステルの乳化重合を行ない、その生成物を粘着剤に応用することが提案されている。しかしながら、これらの方法で製造されたポリマーエマルジョンから形成される皮膜の耐水性は、従来のもの

に比べて改善されてはいるが、必ずしも満足できるものではない。

乳化重合の機構については、Harkinsにより、定性的説明(J. Polymer. Sci., 5, 217(1950)参照)がなされ、さらに、Smith及びEwartによって、その機構についての定量的理論が展開された。Harkinsによると、乳化重合においては、まず乳化剤がミセルを形成し、このミセルに単量体が可溶化され、次いで水系で発生したラジカルが単量体を攻撃して重合が開始される。次いで、水系に存在する単量体油滴より、単量体が逐次拡散し、ミセルに供給され、重合が進行する。このようにして、ミセル粒子は高分子の粒子へと成長する。

しかしながら、単量体の水溶性があまりにも小さい場合には、単量体油滴からミセル内への単量体の供給がうまくいかず、重合反応が円滑に進まない。これが、乳化重合法では、難水溶性単量体からポリマーエマルジョンを製造することができない最大の理由である。前記の(メタ)アクリル酸エステルは、難水溶性の単量体である。従って、その(メタ)アクリル酸エステルが単量体である場合、前記の理由によって、安定なポリマーエマルジョンを製造できない。

最近では、工業用資材及び消費材として使用されるプラスチック製品の種類及び量が増大してきており、中でも、ポリオレフィン系プラスチック製品の量は特に増加してきている。従って、ポリオレフィンプラスチックに対して良好な粘着性能を示す粘着剤の必要性が増している。

前記アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物-1から製造された粘着剤は、匂いが少なく、耐候性や耐熱性に優れる反面、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着剤に対する接着力が不足している。この欠点を改善するために、当該粘着剤組成物-1に、粘着付与剤の水性乳化物を添加する試みがなされている。しかし、この場合は、粘着付与剤乳化物中に含まれる乳化分散剤の影響によって、製造された粘着剤の耐水性は著しく低下する。また、前記アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物-1を構成するポリマーは、凝集力が不足するため、それ

から製造された粘着剤では、接着力が十分に保持され得ない。

また、特開平 6-192307 号公報（1994 年 7 月 12 日発行）には、そのアルキル部分の炭素数が 9～30 である（メタ）アクリル酸エステルがその構成単量体の一つである高分子からなるエマルジョン型粘着剤組成物（以下、アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物-2 という）の製造方法が、及び、特開平 6-192341 号公報（1994 年 7 月 12 日発行）には、そのアルキル部分の炭素数が 10～34 である（メタ）アクリル酸エステルがその主たる構成単量体である高分子からなるエマルジョン型粘着剤組成物（以下、アクリレート系エマルジョン型粘着剤組成物-3 という）の製造方法が開示されている。これらに開示された方法では、重合の際のエマルジョン中の単量体液滴の大きさに特徴がある。さらに、特開平 6-192307 号公報に開示の発明では、特定の分散安定剤を用いることと、ラジカル重合開始剤を用いる点に、特開平 6-192341 号公報に開示の発明では、単量体混合物中の前記（メタ）アクリル酸エステルの比率に、それぞれ特徴がある。しかし、特開平 6-192307 号公報及び 6-192341 号公報のいずれも、前記組成物-2 又は-3 から製造された粘着剤の耐候性と、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着体への接着性については、全く言及していない。

従って、本発明は、従来のエマルジョン型粘着剤組成物に見られた前記問題が解決されてなる粘着剤用水性エマルジョンであって、当該粘着剤用水性エマルジョンを用いると、耐湿性、耐水性、耐候性、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着体への接着性に優れ、かつ、粘着性能のバランスに優れた粘着剤が得られるものを提供することを目的とする。

発明の開示

発明の概要

本発明者らは、上記課題を克服するために鋭意研究を行った。その結果、特定

組成の単量体混合物を、乳化分散剤、好ましくはラジカル重合性乳化分散剤、の存在下に水系に乳化分散させて微粒子とし、この単量体微粒子を重合の場にして重合を行なうことにより、耐湿性、耐水性、耐候性、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着体への接着性に優れ、かつ、粘着性能のバランスに優れた粘着剤を提供できる、安定性が良好な粘着剤用水性エマルジョンを、安定に製造できることを、本発明者らは見出した。本発明は、これらの知見を基に完成された。

即ち、本発明第一の態様は、そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも50重量%の量で含む単量体混合物を重合してなる高分子からなる粘着剤用水性エマルジョンに関する。本発明において、「単量体混合物」という用語は、二種以上の単量体が用いられる場合のみならず、単一の単量体が用いられる場合も包含する。

当該高分子は、通常、10万～300万の重量平均分子量を有する。

上記の本発明は、長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルの量が、単量体混合物の全重量を基準にして、50重量%以上かつ75重量%未満である場合、及び、99.45重量%超かつ100重量%以下である場合を包含する。

長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルが、（メタ）アクリル酸ラウリルであるのが好ましい。

本発明第一の態様では、単量体混合物が、単量体混合物の全重量を基準にして、75～99.45重量%のそのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20重量%の芳香族系ビニル単量体及び0.05～5重量%の架橋性単量体からなるものである場合が好ましい。芳香族系ビニル単量体は、好ましくはスチレンであり、一方、架橋性単量体は、好ましくは一分子中に重合性の二重結合を二個以上有する単量体である。

本発明第二の態様は、そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキ

ル（メタ）アクリル酸エステルを、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも 50 重量%の量で含有する単量体混合物を、界面活性剤水溶液中に乳化分散させ、平均粒径が 2.0 μm 以下の微粒子とし、次いで、水溶性の重合開始剤の存在下で、単量体を重合することからなる、粘着剤用水性エマルジョンの製造方法に関する。

界面活性剤は、ラジカル重合性の乳化分散剤であることが好ましい。ラジカル重合性の乳化分散剤を用いる場合は、それがアニオン性又はノニオン性のものであることが更に好ましく、アニオン性のものであることが特に好ましい。

水溶性重合開始剤は、レドックス重合開始剤であるのがよい。

エマルジョン中の微粒子は、平均粒径が 0.1～2 μm であるのがよい。

本発明第二の態様は、アルキル基炭素数が 9～13 である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを 50 重量%以上含有する単量体混合物をラジカル重合性の乳化分散剤水溶液中で平均粒径 2.0 μm 以下の微粒子に乳化分散した後、水溶性の重合開始剤の存在下で重合することを特徴とする長鎖（メタ）アクリル酸エステルポリマーエマルジョン、即ち粘着剤用水性エマルジョン、の製造方法を包含する。

また、本発明第二の態様は、長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルの量が、単量体混合物の全重量を基準にして、50 重量%以上かつ 75 重量%未満である場合、及び、99.45 重量%超かつ 100 重量%以下である場合を包含する。

更に、本発明第二の態様は、エマルジョン中の微粒子が、1.0～2.0 μm の平均粒径を有する場合を包含する。

重合系に、pH 緩衝剤及び／又は連鎖移動剤が存在していてもよい。

本発明第二の態様では、単量体混合物が、単量体混合物の全重量を基準にして、75～99.45 重量%のそのアルキル部分の炭素数が 9～13 である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20 重量%の芳香族系ビニル単量体

及び 0.05～5 重量%の架橋性単量体からなる場合が好ましい。

本発明第二の態様は、アルキル基の炭素数が 9～13 である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル 75～99.45 重量%、芳香族系ビニル単量体 0.5～20 重量%、及び一分子中に重合性の二重結合を 2 個以上有する単量体 0.05～5 重量%を必須成分として含む単量体混合物を、界面活性剤水溶液中で平均粒径 0.1～2 μ m の微粒子に乳化分散した後、水溶性重合開始剤の存在下で重合することを特徴とするエマルジョン型粘着剤組成物の製造方法を包含する。

本発明第三の態様は、上記の粘着剤用水性エマルジョンを脱水又は乾燥してなる、被着材に対する粘着力（JIS Z-0237）が 50～3000 gf/20 mm である粘着剤、及び、上記の粘着剤用水性エマルジョンを脱水又は乾燥してなる、被着材に対する粘着性の保持力（JIS Z-0237）が、1 時間の保持後のずれ幅で 20 mm 以下である粘着剤に関する。

本発明第四の態様は、上記粘着剤からなる粘着層を有する粘着製品に、第五の態様は、上記粘着剤用水性エマルジョンの粘着剤を作るという用途に、そして、第六の態様は、上記粘着剤用水性エマルジョンを支持体に塗布し、次いで当該エマルジョンを脱水又は乾燥することからなる粘着製品の製造方法に、それぞれ関する。

本発明の代表的な一例は、重合性乳化分散剤を使用して単量体を微粒子化し、水相を連続相、単量体相を不連続相とするエマルジョンを調製し、次いで、水溶性の重合開始剤の存在下で、単量体を重合することからなる粘着剤用水性エマルジョンの製造方法と、その方法によって製造された粘着剤用水性エマルジョンに関する。

この方法によれば、ミセルを重合の場とする従来の乳化重合に比べて、耐水性及び粘着性能に優れた粘着剤を提供できる、安定性が良好なポリマーエマルジョンを、安定的に製造することができる。その理由は、この方法では、重合性乳化

分散剤が、単量体微粒子表面で効率よく、単量体と共重合するためであると考えられる。従って、重合性乳化分散剤は、原料単量体との共重合性の高いことが望まれる。原料単量体との共重合性が悪いと、本発明で目的とする効果が発現され得ない。

ミセルを重合の場とする従来の乳化重合では、単量体との共重合性が高い重合性乳化分散剤を用いると、重合初期の段階で、重合性乳化分散剤が原料単量体と共重合して高分子中に取り込まれてしまい、その結果、水相中の乳化分散剤の量が不足し、重合の後半において、ポリマーエマルジョンが不安定化するという問題が生じていた。ミセルを重合の場とする通常の乳化重合では、重合の進行に伴って、不連続相が、小さな単量体微粒子から、小さな高分子の粒子を経て、最終的には大きな高分子の粒子に変化する。この粒子（不連続相）の成長過程で、重合性乳化分散剤が、高分子の構成単位として高分子に取り込まれる。そのため、重合性乳化分散剤は、高分子の粒子表面に再配置され得なくなり、かつ、高分子の粒子表面に存在すべき乳化分散剤の量の不足が生じる。これが、上記のポリマーエマルジョン不安定化の原因であると考えられる。

乳化重合において、乳化分散剤の量を多くした場合には、ポリマーエマルジョンの安定性は改善される。しかし、乳化分散剤の量が多いと、それが重合性乳化分散剤であっても、製造されたポリマーエマルジョンには乳化分散剤が多量に含まれているため、そのポリマーエマルジョンを用いて調製された粘着剤は、耐湿性及び耐水性が不十分となる。

本発明の代表的な一例に係わる方法では、ミセルではなく、単量体微粒子を重合の場とする。そのため、重合が進行し、単量体微粒子が高分子の粒子に変化しても、粒子（不連続相）の大きさが殆ど変化しない。また、重合性乳化分散剤は、それが高分子の構成単位として高分子中に取り込まれても、高分子の粒子の表面に配向する。即ち、重合性乳化分散剤は、重合初期における単量体への吸着配向

状態、即ち、エマルジョンの安定に有利な吸着配向状態、を保って、高分子の粒子の表面に共重合で固定される。このように、不連続相の大きさが殆ど変化せず、かつ、高分子中に取り込まれた重合性乳化分散剤が高分子の粒子の表面に配向するために、この方法では、重合性乳化分散剤を多量に使用しなくても、安定なポリマーエマルジョンが得られる。このことが、この方法が、ミセルを重合の場とする通常の乳化重合とは、画期的に異なる点である。即ち、この方法によれば、重合性乳化分散剤の使用量が少なくても、安定なポリマーエマルジョンを製造することができ、かつ、当該ポリマーエマルジョンを用いて製造された粘着剤は、粘着性能、耐環境性（耐水性、耐湿性等）に極めて優れる。

また、本発明の代表的な他の一例は、単量体混合物の組成に特徴がある。即ち、それは、単量体混合物の全重量を基準にして、75～99.45重量%の長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20重量%の芳香族系ビニル単量体及び0.05～5重量%の架橋性単量体からなる単量体混合物を、界面活性剤を使用して微粒子化し、水相を連続相、単量体相を不連続相とするエマルジョンを調製し、次いで、水溶性の重合開始剤の存在下で、単量体を重合することからなる粘着剤用水性エマルジョンの製造方法と、その方法によって製造された粘着剤用水性エマルジョンに関する。

この方法も、ミセルではなく、単量体微粒子を重合の場とする。従って、重合が進行し、単量体微粒子が高分子の粒子に変化しても、粒子（不連続相）の大きさは殆ど変化せず、そのため、界面活性剤を多量に使用する必要がない。従って、この方法によれば、界面活性剤の使用量が少なくても、安定なポリマーエマルジョンを製造することができ、かつ、当該ポリマーエマルジョンを用いて製造された粘着剤は、粘着性能、耐環境性（耐水性、耐湿性等）に極めて優れる。また、この方法では、架橋性単量体を高分子の必須構成単量体として用いているため、得られた高分子は、凝集力に優れ、従って、この方法で調製されたポリマーエマ

ルジョンを用いて製造された粘着剤は、粘着性の保持力に優れる。

以下に、本発明を詳細に説明する。

発明の詳細な説明

本発明に係わる単量体混合物は、そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを、当該混合物の全重量を基準にして、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%含有する。

本発明の長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルの例として、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸イソドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸イソトリデシルが挙げられる。これらの中で、（メタ）アクリル酸ラウリルが最も好ましい。これらの長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルは、単独で、もしくはそれらの内の二種以上の混合物の形で使用される。

本発明に使用される長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルのアルキル基の炭素数は9～13である。アルキル基の炭素数がこの範囲内の長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを用いると、ミセルを重合の場とする乳化重合の併発が起こり難く、安定なラテックス（即ち、高分子の水性エマルジョン）が得られる。また、当該ラテックスを用いて調製された粘着剤は、良好な粘着性能を示す。

長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルと共重合できる単量体の例として、アクリル酸ブチル等の（メタ）アクリル酸低級アルキルエステル類、そのアルキル部分の炭素数が14以上の（メタ）アクリル酸エステル類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、スチレン等の芳香族ビニル化合物類、アクリロニトリル等のニトリル系単量体類、アクリルアミド等のアミド系単量体類、（メタ）アクリル酸やマレイン酸等のカルボン酸系単量体類が挙げられる。必要に応じて、ジビニルベンゼン等の架橋性単量体類も使用することができる。

そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルに共重合される単量体の種類と量は、それを用いて調製されたポリマーエマルジョンの安定性と、当該エマルジョンから製造された粘着剤の粘着性能に大きく影響を及ぼす。

例えば、単量体混合物の全重量を基準にして、50重量%を超える量のアクリル酸ブチルを用いた場合には、水相に分配したアクリル酸ブチルの乳化重合が生じ、その結果、安定性の極めて悪いポリマーエマルジョンが調製される。その原因は明確でないが、アクリル酸ブチルの乳化重合が生じるために、エマルジョン中の粒子数が増加し、それにより、安定化に必要な乳化剤の量が不足するためと推測される。乳化剤を多量に使用した場合には、ラテックスの安定性は改善される。しかし、それがまた、アクリル酸ブチルの乳化重合の増加をもたらし、ポリマーエマルジョン組成の不均一性を、更に増すこととなる。このように、そのアルキル部分の炭素数が8以下のアルキル（メタ）アクリル酸エステルを多量に用いると、ポリマーエマルジョン組成の不均一化を招来し、その結果、調製されたポリマーエマルジョンを用いて製造された粘着剤の、粘着性能や耐水性の低下を招く。

そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルの量が、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも50重量%の場合には、安定性に優れたポリマーエマルジョンが製造され得、かつ、当該エマルジョンから製造された粘着剤は、耐候性、耐水性、非極性被着体への接着性等の性能に優れる。

本発明に係わる単量体混合物は、好ましくは、単量体混合物の全重量を基準にして、75～99.45重量%のそのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20重量%の芳香族系ビニル単量体及び0.05～5重量%の架橋性単量体からなる。

芳香族系ビニル単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンが挙げられる。これらの中で、スチレンが、経済性および性能面において最も望ましい。

架橋性単量体の好適例として、一分子中に重合性の二重結合を2個以上有する単量体が挙げられる。その具体例としては、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

本発明において、上記の三種類の単量体を必須成分とする単量体混合物を用いる場合、更に、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリルアミド、アクリロニトリル等をもモノマーとして用いることができる。そのような単量体混合物を用いて製造される粘着剤の粘着性能の観点から、これらモノマーは、単量体混合物全重量を基準として、25重量%以下の量で用いることが好ましい。

上記の三種類の単量体を必須成分とする単量体混合物において、長鎖アルキル(メタ)アクリル酸エステル、芳香族系ビニル単量体及び架橋性単量体の各々が、上記の範囲内の量で使用されていると、当該単量体混合物を用いて製造されたポリマーエマルジョンから調製された粘着剤は、耐候性、耐水性、タック性、粘着力、粘着力の保持性、非極性被着体への接着性等の性能のバランスに優れる。なお、芳香族系ビニル単量体の量は、単量体混合物の全重量を基準にして、好ましくは1~10重量%である。

本発明で用いる界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両性のいずれでもよい。

アニオン性界面活性剤の例としては、アルキルアリールスルホネート塩、アルキルジフェニルエーテルスルホネート塩、アルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのサルフェート塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、アルキルホスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのホスフェート

塩、パーフルオロアルキルサルフェート塩、アシルサルコシネート塩、脂肪酸石鹼、アルケニルコハク酸塩を挙げることができる。

ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレングリコールの脂肪酸エステル、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合体、グリセリン誘導体、ソルビタン誘導体、グリコール誘導体を挙げることができる。

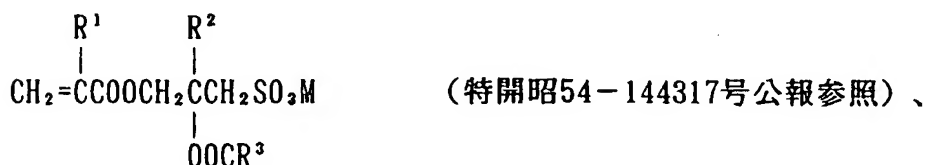
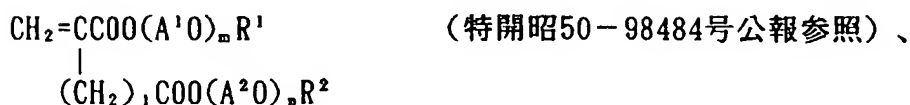
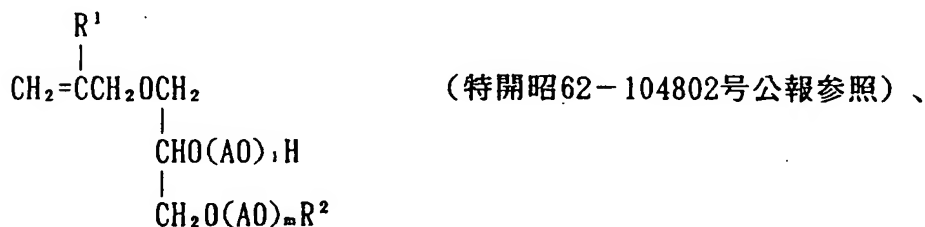
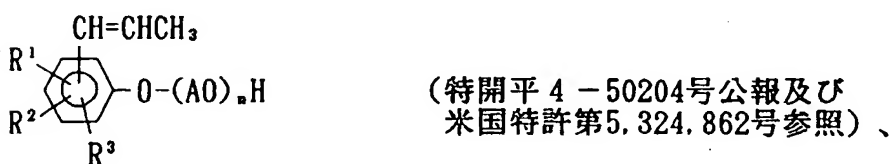
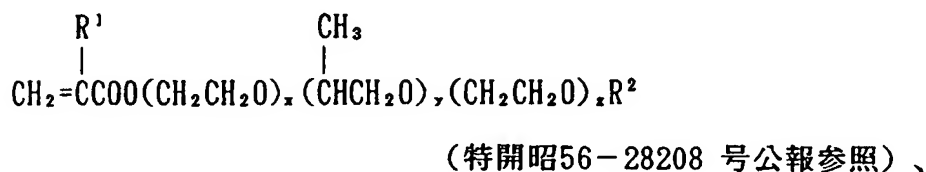
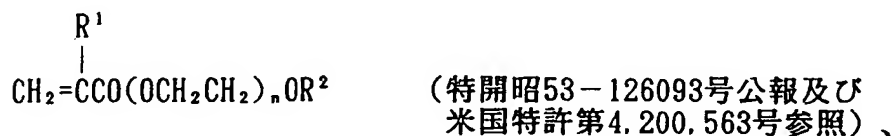
カチオン性界面活性剤の例としては、長鎖アルキルアミン塩、長鎖アルキル 4 級アンモニウム塩が挙げられる。

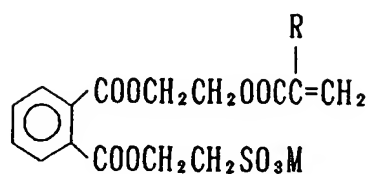
両性界面活性剤の例としては、ベタイン誘導体及びスルホベタイン誘導体が挙げられる。更に、ポリビニルアルコール及びその誘導体、デンプン及びその誘導体、セルロース誘導体、ポリアクリル酸オリゴマー等の水溶性ポリマーも、本発明における乳化分散剤として使用することができる。

本発明では、界面活性剤として、重合性の乳化分散剤を用いることが好ましく、分子中にラジカル重合性の二重結合を有する乳化分散剤を用いることが更に好ましい。重合性の乳化分散剤は、どのような化学構造のものでも使用することができる。また、それは、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両性のいずれでもよいが、アニオン性又はノニオン性であることが好ましく、アニオン性であることが更に好ましい。

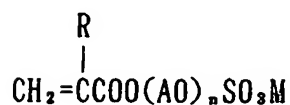
本発明において用いられる重合性の乳化分散剤は、従来の乳化重合に用いられる乳化分散剤とは異なって、ミセル形成性は必ずしも必要ではない。従って、重合性の乳化分散剤は、単量体との共重合性、単量体の乳化性能、高分子の粒子の分散性能の見地から選定することができる。重合性の乳化分散剤として、アリル基、(メタ)アクリル酸基、スチレン基、イソプロペニル基等の重合性基を分子中に有する界面活性剤は公知であり、これらを、本発明の重合性乳化分散剤として使用することができる。通常、界面活性剤の疎水性基の炭素数は 8 ～ 20 であ

るが、本発明で用いられる重合性乳化分散剤も、界面活性剤の一種であるので、界面活性の観点から、その疎水性基の炭素数が8～20の範囲内にあるものが好ましい。本発明において使用できる重合性の乳化分散剤の例を以下に示す。

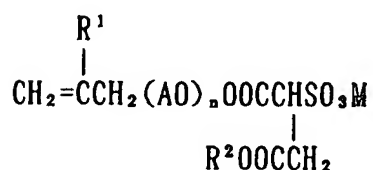




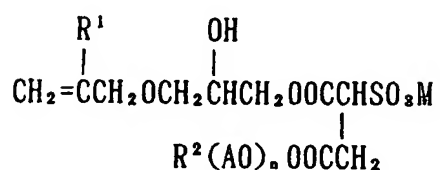
(特開昭55-115419号公報参照)、



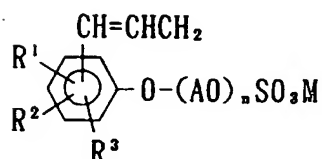
(特開昭62-34947号公報参照)、



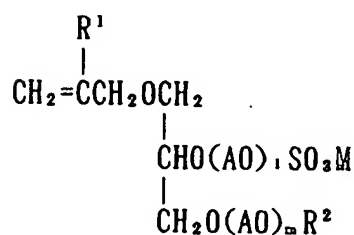
(特公昭49-46291号公報参照)、



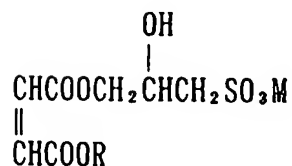
(特開昭58-203960号公報及び独国特許公開第3,317,336号公報参照)、



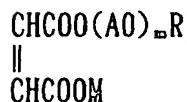
(特開平4-53802号公報及び米国特許第5,332,854号参照)、



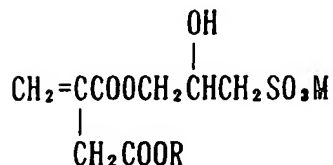
(特開昭62-104802号公報参照)、



(特開昭49-40388号公報参照)、



(特開昭52-134658号公報参照)、及び



(特開昭49-40388号公報参照)。

上記化学構造式中、R、R¹、R²及びR³は、それぞれ、水素原子、アルキル基等であり、Mは、アルカリ金属原子等であり、AO、A¹O及びA²Oは、それぞれ、オキシアルキレン基であり、l、m、n、x、y及びzは、それぞれ、0又は正数である。

また、本発明では、ラジカル重合性の乳化分散剤と、重合性基を持たない乳化分散剤との混合物を使用してもよい。

ラジカル重合性の乳化分散剤と共に用いられる、重合性基を持たない乳化分散剤の例としては、アルキルアリルスルホネート塩、アルキルジフェニルエーテルスルホネート塩、アルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのサルフェート塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、アルキルホスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのホスフェート塩、パーフルオロアルキルサルフェート塩、アシルサルコシネート塩、脂肪酸石鹼、アルケニルコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤を挙げることができる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレングリコールの脂肪酸エステル、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合体、グリセリン誘導体、ソルビタン誘導体、グリコール誘導体等のノニオン性の界面活性剤を挙げることができる。更には、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び／又は、水溶性高分子化合物も、用いることができる。重合性基を持たない乳化分散剤は、ラジカル重合性の乳化分散剤の重量を基準にして、50重量%以下の量で使用するのが好ましく、20重量%以下の量で

使用するのが更に好ましい。

本発明において、界面活性剤の使用量は限定されるものではないが、単量体混合物の全重量を基準にして、0.1～10重量%が好ましく、0.5～5重量%が特に好ましい。界面活性剤をこの範囲内の量で使用すると、安定なポリマーエマルジョンを得ることができ、かつ、当該ポリマーエマルジョンから製造された粘着剤が、粘着性能や耐候性、耐水性に優れたものとなる。

また、重合性の乳化分散剤を使用する場合、その使用量は限定されるものではないが、単量体混合物の全重量を基準にして、0.1～5重量%が好ましく、0.5～3重量%が特に望ましい。重合性の乳化分散剤をこの範囲内の量で使用すると、安定なポリマーエマルジョンを得ることができ、かつ、当該ポリマーエマルジョンから製造された粘着剤が、粘着性能や耐候性、耐水性に優れたものとなる。

本発明において、単量体混合物と界面活性剤（重合性の乳化分散剤を含む）水溶液の使用比率は限定されるものではないが、重合系、即ち乳化物、の全重量を基準にして、単量体混合物が5～80重量%の範囲内であることが望ましい。この範囲内であれば、経済的に、かつ、容易に、ポリマーエマルジョンを製造することができる。

本発明で使用する重合開始剤は、通常、の乳化重合で使用されている水溶性重合開始剤である。その例として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合開始剤が挙げられる。また、本発明では、レドックス重合開始剤を使用することができる。レドックス重合開始剤の例としては、ヒドロパーオキシド系重合開始剤とアスコルビン酸との組み合わせ、ヒドロパーオキシド系重合開始剤と鉄イオンとの組み合わせ、過硫酸塩と亜硫酸塩との組み合わせ、過酸化水素と鉄イオンとの組み合わせを挙げることができる。本発明に

においては、レドックス重合開始剤が好ましく使用され、 α -ブチルヒドロパーオキシサイドにアスコルビン酸のような水溶性還元剤を組合せたレドックス重合開始剤を使用することが、大きな重合速度及び高い重合率が達成されると共に、安定性に優れたポリマーエマルジョンが得られるので、最も好ましい。

重合開始剤の使用量は、限定されるものではないが、単量体混合物の全重量を基準にして、0.01～5重量%が好ましく、0.05～1重量%が更に好ましい。

本発明の重合系は、更に、必要に応じて、燐酸塩や炭酸塩等のpH緩衝剤を含んでいてもよい。また、調製される重合物（高分子）の分子量を調整する目的で、ドデシルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を用いてもよい。

本発明の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法は、単量体の乳化分散工程と、その重合工程に分けることができる。乳化分散工程では、単量体、水及び界面活性剤の混合物を、乳化機を用いて乳化させる。この際、単量体微粒子の平均粒径が2 μ m以下、好ましくは0.1～2 μ mとなるように、乳化を行う。

単量体の乳化には、乳化機が使用される。本発明で使用する乳化機は、単量体微粒子の平均粒径を2 μ m以下、好ましくは0.1～2 μ mとすることができるものであれば、どのような機種でもよい。本発明で使用する乳化機の例としては、超音波ホモジナイザー、ホモミキサー、マイルダー、アトライター、（超）高圧ホモジナイザー及びコロイドミルを挙げることができる。

前記の乳化物を攪拌機を備えた重合容器に仕込み、これに前記の重合開始剤を添加し、重合系を適切な温度に加熱することで、重合反応が開始される。この時、酸素による重合の抑制作用を防止するために、重合系は、窒素の様な不活性ガス雰囲気下におかれることが望ましい。具体的には、重合系中の酸素を、不活性ガスでバージした後、重合を行うのがよい。

重合温度は、単量体混合物の組成及び重合開始剤の種類によるが、約40～

90℃の範囲内が適当である。重合時間は、単量体混合物の組成、重合開始剤の種類及び重合温度によるが、一般には1～10時間である。

上記の乳化工程で得られる乳化物の不連続相（単量体微粒子）及び重合工程を経て得られるポリマーエマルジョンの不連続相（高分子）の平均粒径は、いずれも0.1～2μmである。また、乳化工程で得られる乳化物及びポリマーエマルジョンは、いずれも安定性が良好である。

本発明の粘着剤用水性エマルジョンを構成する高分子は、GPC分析法によるポリスチレン換算で、通常は10万～300万、好ましくは30万～200万、更に好ましくは50万～120万の重量平均分子量を持つ。本発明で用いる、そのアルキル部分の炭素数が9～13の長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルは、難水溶性であるため、通常の乳化重合を行ったのでは、それから安定なポリマーエマルジョンを製造することができない。単量体が難水溶性である場合、油溶性重合開始剤を用いて懸濁重合を行えば、安定なポリマーエマルジョンの製造は一応可能である。しかし、その場合は、当該ポリマーエマルジョンを構成する高分子として、その重量平均分子量が10万～50万のものしか得られない。従って、当該ポリマーエマルジョンを粘着剤に用いた場合には、当該粘着剤は、保持力に劣る。本発明では、水溶性重合開始剤を用い、重合反応を、水系で発生したラジカルによって開始させる。その結果、難水溶性の単量体を用いているにもかかわらず、分子量の大きい高分子からなる安定なポリマーエマルジョンを得ることができる。

本発明の粘着剤用水性エマルジョンを、常法によって、脱水又は乾燥することで、粘着剤が得られる。本発明の粘着剤は、JIS Z-0237に従って測定される粘着力（180度引き剥し法による）が、50～3000gf/20mmのものである。また、その粘着剤は、JIS Z-0237に従って測定される粘着性の保持力（荷重：500g、温度：80℃）が、1時間保持で、かつ、

保持後のずれ幅が20 mm以下のものである。

本発明の粘着製品は、上記粘着剤からなる粘着層を有するものである。そのような粘着製品は、本発明の粘着剤用水性エマルジョンを、常法によって、支持体上に塗布し、その後、それを脱水又は乾燥することで得られる。支持体に用いられるものの例としては、クラフト紙、和紙等の紙類、綿繊維、ポリエステル繊維等からなる布類、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチック製のフィルム類、天然ゴム、合成ゴム等のゴム製のシート類、発泡ポリウレタン、発泡ポリエステル等の発泡体類、及び、アルミニウム、ステンレス等の金属の箔類が挙げられる。

本発明の粘着剤用水性エマルジョンから製造される、本発明の粘着剤は、従来のエマルジョン型粘着剤に比べて、耐湿性、耐水性、耐候性等の耐環境性に優れ、ポリオレフィン系プラスチック等の非極性被着体への接着性に優れる。また、本発明の粘着剤は、有機溶剤を一切使用しない方法で製造されるために、低公害であり、省資源や製造あるいは使用現場環境の改善に資するものであり、火災の危険性が小さく、かつ、取扱いが容易であるので、有機溶剤系の粘着剤に比べて、極めて有利である。

長鎖アルキル（メタ）アクリル酸ポリマー自体は、耐候性および耐水性、非極性被着材への接着性に優れる。しかし、従来は、長鎖アルキル（メタ）アクリル酸ポリマーからなる安定なポリマーエマルジョンの製造が困難であり、また、通常の乳化重合で製造された、そのようなポリマーエマルジョンを用いると、乳化剤の存在により、その優れた性質が十分発揮されないという問題があった。しかし、重合性乳化分散剤を用いた本発明の製造方法によれば、この問題は解決される。

また一方では、長鎖アルキル（メタ）アクリル酸ポリマーは、その凝集力の不足から、粘着性の保持力が十分でないという問題があった。しかし、本発明の製

造方法の内、長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを主成分とし、他の単量体をも含む特定組成の単量体混合物を原料とする方法を採用すれば、バランスのとれた粘着性能を有する粘着剤の原料となる粘着剤用水性エマルジョンを、安定に製造することができる。

実施例

以下、実施例及び比較例を参照して、本発明を詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例及び比較例中の「％」は、特記しない限り、「重量％」であり、高分子の重量平均分子量は、GPC分析法で測定された、ポリスチレン換算の値である。以下における平均粒径は、HORIBA製粒径分布測定機（LA-700型）を用いて測定した。また、粘着剤の粘着性能は、JIS Z-0237に準拠して、以下の方法で測定した。

〔粘着性能の測定方法〕

実施例A-1～A-6

（１）ボールタック性

PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムのコロナ処理面に、粘着剤の厚さが30 μ mになるように粘着剤用水性エマルジョンを塗工し、次いで、当該エマルジョンを熱風乾燥器（105℃／3分間）で乾燥した。このようにして、粘着テープを作製した。この粘着テープについて、23℃／65％RHの条件下、転球法でタック性を測定した。

（２）粘着力

ボールタック性試験（１）と同様の方法で、粘着テープを作製した。各種材質の被着材に、該粘着テープ（20mm幅）を貼付けた。それを23℃／65％RHの条件下に1日放置した後、23℃／65％RHの条件下で、180度剥離強度（剥離速度：300mm／min）を測定した。

（３）保持力

ボールタック性試験（１）と同様の方法で、粘着テープを作製した。ステンレス板に、該粘着テープを20mm×25mmの面積で貼付けた。80℃の条件下に、該粘着テープに500 gの荷重をかけ、該粘着テープが剥がれ落ちるまでの時間を測定した。粘着テープが剥がれ落ちずに1時間保持された場合には、ズレ幅を測定した。

（４）水浸漬試験

ボールタック性試験（１）と同様の方法で、粘着テープを作製した。各種材質の被着材に、該粘着テープ（20mm幅）を貼付けた。それを23℃／65％RHの条件下に1日放置した後、25℃の水に3日間浸漬した。水から引き上げた直後に、23℃／65％RHの条件下で、180度剥離強度（剥離速度：300mm／min）を測定した。

実施例B－１～B－１０

（５）ボールタック性

PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムに、粘着剤の厚さが30μmになるように粘着剤用水性エマルジョンを塗工し、次いで、当該エマルジョンを熱風乾燥器（120℃／3分間）で乾燥した。このようにして、粘着テープを作製した。この粘着フィルムについて、23℃／65％RHの条件下、転球法でタック性を測定した。

（６）粘着力

ボールタック性試験（５）と同様の方法で、粘着テープを作製した。被着材としてステンレス板を用い、それに、該粘着テープ（20mm幅）を貼付けた。それを23℃／65％RHの条件下に1日放置した後、23℃／65％RHの条件下で、180度剥離強度（剥離速度：300mm／min）を測定した。

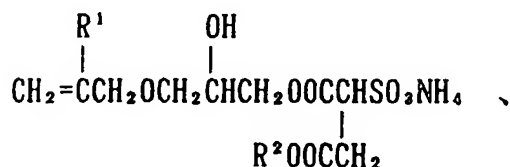
（７）保持力

ボールタック性試験（５）と同様の方法で、粘着テープを作製した。ステンレス板に、該粘着テープを20mm×25mmの面積で貼付けた。80℃の条件下に、該粘着テープに500 gの荷重をかけ、該粘着テープが剥がれ落ちるまでの時間を測定し

た。粘着テープが剥がれ落ちずに1時間保持された場合には、ズレ幅を測定した。

実施例及び比較例で使用した乳化分散剤の有効成分の化学構造は、以下の通りである。

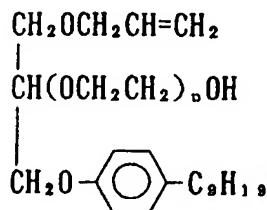
ラテムル S-180A



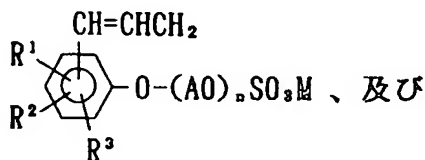
エレミノール JS-2



アデカリアソープ NE-35



アクアロン HS-10



レベノール WZ



実施例 A-1

2 リットルの容器に、有効成分濃度が2%のラテムル S-180A (花王(株) 製、重合性界面活性剤) 水溶液 510 g を入れ、それに、ラウリルメタクリレート 450 g を加えた。得られた混合物を高圧ホモジナイザー (イズミフードマシナリ 製) で3分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.48 \mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をバージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 2.2gを水20gに溶解したもの及び重合開始剤としての γ -アスコルビン酸 2.2gを水20gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は45.2%、不連続相の平均粒径は0.45 μ mで、安定性は良好であった。ポリマーエマルジョン中の高分子は、重量平均分子量が125万であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表1に示す。
実施例A-2

2リットルの容器に、有効成分濃度が2%のアクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製、重合性界面活性剤）水溶液 510gを入れ、それに、 n -ノニルメタクリレート 200gとイソトリデシルメタクリレート 250gの混合物を加えた。得られた混合物を超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製）で10分間処理し、不連続相の平均粒径が0.36 μ mの乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 2.2gを水20gに溶解したもの及び重合開始剤としての γ -アスコルビン酸 2.2gを水20gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリ

マーエマルジョンは、固形分は44.8%、不連続相の平均粒径は $0.35\mu\text{m}$ で、安定性は良好であった。ポリマーエマルジョン中の高分子は、重量平均分子量が85万であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表1に示す。

実施例A-3

2リットルの容器に、有効成分濃度が2%のアデカリアソープNE-30（旭電化（株）製、重合性界面活性剤）水溶液 100gを入れ、それに、有効成分濃度が2%のエレミノールJS-2（三洋化成（株）製、重合性界面活性剤）水溶液 410gを入れた。得られた混合液に、ラウリルメタクリレート 368g、アクリル酸 2g及びアクリル酸ブチル80gの混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製）で10分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.45\mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としてのt-ブチルヒドロパーオキシド 2.2gを水20gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 2.2gを水20gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を 80°C に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は45.6%、不連続相の平均粒径は $0.43\mu\text{m}$ で、安定性は良好であった。ポリマーエマルジョン中の高分子は、重量平均分子量が110万であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表1に示す。

実施例 A-4

2 リットルの容器に、有効成分濃度が 2 % のラテムル S-180A (花王 (株) 製、重合性界面活性剤) 水溶液 510 g を入れ、それに、ラウリルアクリレート 400 g、テトラデシルアクリレート 50 g 及びジビニルベンゼン 0.2 g の混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所製) で 10 分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.40 \mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた 2 リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としての t-ブチルハイドロパーオキシド 2.2 g を水 20 g に溶解したもの及び重合開始剤としての L-アスコルビン酸 2.2 g を水 20 g に溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を 80°C に 3 時間保持し、ポリマーエマルジョン (即ち、粘着剤用水性エマルジョン) を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は 44.9%、不連続相の平均粒径は $0.38 \mu\text{m}$ で、安定性は良好であった。ポリマーエマルジョン中の高分子は、重量平均分子量が 150 万であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表 1 に示す。
比較例 A-1

2 リットルの容器に、有効成分濃度が 2 % のラテムル S-180A (花王 (株) 製、重合性界面活性剤) 水溶液 510 g を入れ、それに、2-エチルヘキシルアクリレート 450 g を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所製) で 10 分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.58 \mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた 2 リットルのガラス製反

応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 2.2 g を水 20 g に溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 2.2 g を水 20 g に溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。ポリマーエマルジョン中の高分子は、重量平均分子量が90万であった。

この重合反応において、凝集物は、仕込み単量体の重量を基準として 3.9% の量で生成した。ポリマーエマルジョンの不連続相の平均粒径は、 $0.11\mu\text{m}$ であった。重合反応終了後のポリマーエマルジョンの不連続相の平均粒径は、原料単量体の乳化物のそれ（ $0.58\mu\text{m}$ ）に比べ、著しく小さかった。このように、粒径の小さい高分子の粒子が生成したということは、ミセルを重合の場とする乳化重合が行われた事を示している。即ち、エマルジョンの不連続相の粒径測定の結果から、比較例 A-1 では、通常の乳化重合が著しく起こったことが明らかである。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表 1 に示す。

表 1 から明らかなように、比較例 A-1 のポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤は、実施例 A-1 ~ A-4 のポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤に比べ、粘着力が劣り、かつ、水浸漬試験での粘着力の低下が大きい。

表 1

	ボールタック	粘着力 (gf/20mm)			保持力	水浸漬試験 (3日後の粘着力 : gf/20mm)		
		SUS	PE	PP		SUS	PE	PP
実施例 A-1	6	980	1150	1210	0.2mm	960	1160	1180
実施例 A-2	7	870	1030	1090	0.6mm	830	1040	1060
実施例 A-3	6	850	980	920	0.3mm	840	1000	930
実施例 A-4	4	740	770	760	0 mm	730	750	770
比較例 A-1	7	470	440	470	0.5mm	260	310	280

被着材 SUS : SUS304板、 PE : ポリエチレン板、 PP : ポリプロピレン板

実施例 B - 1

2 リットルの容器に、有効成分濃度が 1.5% のレベノール WZ (花王 (株) 製、アニオン性界面活性剤) 水溶液 600 g を入れ、それに、ラウリルメタクリレート 367.2 g、スチレン 20 g、ジビニルベンゼン 0.8 g 及びアクリル酸 12 g の混合物を 450 g を加えた。得られた混合物を高圧ホモジナイザー (イズミフードマシナリ製) で 3 分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.48 \mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた 2 リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としての t-ブチルヒドロパーオキシド 0.8 g を水 10 g に溶解したもの及び重合開始剤としての L-アスコルビン酸 0.8 g を水 10 g に溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を 80°C に 3 時間保持し、ポリマーエマルジョン (即ち、粘着剤用水性エマルジョン) を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は 40.7%、不連続相の平均粒径は $0.45 \mu\text{m}$ で、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表 2 に示す。

実施例 B - 2

2 リットルの容器に、有効成分濃度が 1.5% のポリ (9) オキシエチレンノニルフェノールエーテルセスキホスフェート Na 塩の水溶液 600 g を入れ、それに、デシルメタクリレート 376.0 g、スチレン 12 g、エチレングリコールジメタクリレート 4.0 g 及びアクリル酸 8.0 g の混合物を加えた。得られた混合物を超音波ホモジナイザー (日本精機製作所製) で 10 分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.36 \mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 0.8gを水10gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 0.8gを水10gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.5%、不連続相の平均粒径は0.35 μ mで、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。
実施例B-3

2リットルの容器に、有効成分濃度が1.5%のレベノールWZ（花王（株）製、アニオン性界面活性剤）水溶液 300gを入れ、それに、有効成分濃度が1.5%のポリ（20）オキシエチレンラウリルエーテルの水溶液 300gを入れた。得られた混合液に、ラウリルメタクリレート 362.4g、スチレン24g、ジビニルベンゼン 1.6g及びダイアセトンアクリルアミド12.0gの混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製）で10分間処理し、不連続相の平均粒径が0.45 μ mの乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 0.8gを水10gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 0.8gを水10gに溶解した

ものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に3時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.6%、不連続相の平均粒径は0.43 μ mで、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。
実施例B-4

2リットルの容器に、有効成分濃度が1.5%のレベノールWZ（花王（株）製、アニオン性界面活性剤）水溶液 600gを入れ、それに、ラウリルアクリレート 363.2g、スチレン12g、ジビニルベンゼン 0.8g及びアクリル酸ブチル24.0gの混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製）で10分間処理し、不連続相の平均粒径が0.35 μ mの乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 0.8gを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に5時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.4%、不連続相の平均粒径は0.32 μ mで、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。
実施例B-5

2リットルの容器に、有効成分濃度が1.5%のレベノールWZ（花王（株）製、

アニオン性界面活性剤)水溶液 300 gを入れ、それに、有効成分濃度が 1.5%のポリ(20)オキシエチレンラウリルエーテルの水溶液 300 gを入れた。得られた混合液に、トリデシルメタクリレート362.4g、スチレン24 g、ジビニルベンゼン 1.6 g及びダイアセトンアクリルアミド12.0 gの混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所製)で10分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.45\mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をバージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としてのt-ブチルハイドロパーオキシド 0.8 gを水10 gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 0.8 gを水10 gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を 80°C に3時間保持し、ポリマーエマルジョン(即ち、粘着剤用水性エマルジョン)を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.5%、不連続相の平均粒径は $0.42\mu\text{m}$ で、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。

実施例B-6

2リットルの容器に、有効成分濃度が 1.5%のレベノールWZ(花王(株)製、アニオン性界面活性剤)水溶液 600 gを入れ、それに、イソノニルメタクリレート 363.2 g、スチレン12 g、ジビニルベンゼン 0.8 g及びアクリル酸ブチル24.0 gの混合物を加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所製)で10分間処理し、不連続相の平均粒径が $0.38\mu\text{m}$ の乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製

反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 0.8 gを水10 gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 0.8 gを水10 gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に5時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用水性エマルジョン）を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.4%、不連続相の平均粒径は0.36 μ mで、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。
実施例B-7

2リットルの容器に、有効成分濃度が1.5%のレベノールWZ（花王（株）製、アニオン性界面活性剤）水溶液 600 gを入れ、それに、ラウリルアクリレート 370.4 g、パラメチルスチレン 8.0 g、ジビニルベンゼン 1.6 g及びメタクリル酸20.0 gの混合物を加えた。得られた混合物を、マイルダー（荏原製作所製、エバマイルダー）で20分間処理し、不連続相の平均粒径が1.20 μ mの乳化物を得た。

この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、70℃とした。

重合開始剤としての α -ブチルヒドロパーオキシド 0.8 gを水10 gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸 0.8 gを水10 gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を80℃に5時間保持し、ポリマーエマルジョン（即ち、粘着剤用

水性エマルジョン)を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が殆ど含まれていなかった。このポリマーエマルジョンは、固形分は40.8%、不連続相の平均粒径は $1.23\mu\text{m}$ で、保存安定性は良好であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。
比較例B-1

2リットルの容器に、有効成分濃度が1.5%のレベノールWZ(花王(株)製、アニオン性界面活性剤)水溶液600gを入れ、それに、2-エチルヘキシルアクリレート400gを加えた。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所製)で10分間処理し、不連続相の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ の乳化物を得た。この乳化物を、攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた2リットルのガラス製反応器に移し、窒素ガスで容器内の空気をパージした。その後、乳化物を攪拌しながら加熱して、 70°C とした。

重合開始剤としてのt-ブチルハイドロパーオキシド0.8gを水10gに溶解したもの及び重合開始剤としてのL-アスコルビン酸0.8gを水10gに溶解したものを、乳化物に添加し、重合反応を開始した。その後、重合を完結させるために、当該乳化物を 80°C に3時間保持し、ポリマーエマルジョン(即ち、粘着剤用水性エマルジョン)を得た。

このポリマーエマルジョンには、凝集物が、当該エマルジョンの全重量を基準にして25%の量で含まれていた。このポリマーエマルジョンは、固形分は38.6%、不連続相の平均粒径は $0.15\mu\text{m}$ で、保存安定性は不良であった。

このポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤の粘着性能を、表2に示す。

表2から明らかなように、比較例B-1のポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤は、実施例B-1~B-7のポリマーエマルジョンを用いて製造した粘着剤に比べ、保持力及び粘着力が劣っている。

表 2

	ボールタック性	粘 着 力 (g/20mm)	保 持 力 (mm)
実施例 B-1	6	820	0
実施例 B-2	5	753	0
実施例 B-3	6	785	0
実施例 B-4	6	740	0
実施例 B-5	6	750	0
実施例 B-6	6	729	0
実施例 B-7	6	662	0
比較例 B-1	8	260	5 分で剝離落下

請求の範囲

1. そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルを、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも50重量%の量で含む単量体混合物を重合してなる高分子からなる粘着剤用水性エマルジョン。
2. 高分子が、10万～300万の重量平均分子量を有する、請求項1記載の粘着剤用水性エマルジョン。
3. 単量体混合物が、更に、低級アルキル（メタ）アクリル酸エステル類、そのアルキル部分の炭素数が14以上の長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル類、ビニルエステル類、芳香族ビニル化合物類、ニトリル系単量体類、アミド系単量体類、カルボン酸系単量体類等及び架橋性単量体類からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む、請求項1記載の粘着剤用水性エマルジョン。
4. 長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸ラウリルである、請求項1記載の粘着剤用水性エマルジョン。
5. 単量体混合物が、当該混合物の全重量を基準にして、75～99.45重量%のそのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20重量%の芳香族系ビニル単量体及び0.05～5重量%の架橋性単量体からなる、請求項1記載の粘着剤用水性エマルジョン。
6. 芳香族系ビニル単量体がスチレンである、請求項5記載の粘着剤用水性エマルジョン。
7. 架橋性単量体が、一分子中に重合性の二重結合を二個以上有する単量体である、請求項5記載の粘着剤用水性エマルジョン。
8. 単量体混合物が、更に、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリルアミド及びアクリロニトリルからなる群から選ばれた少なくとも一種を、単量体混合物の全重量を基準にして25重量%以下の量で含む、請求項5記載の粘

着剤用水性エマルジョン。

9. そのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル(メタ)アクリル酸エステルを、単量体混合物の全重量を基準にして少なくとも50重量%の量で含有する単量体混合物を、界面活性剤水溶液中に乳化分散させ、平均粒径が2.0 μm 以下の微粒子とし、次いで、水溶性の重合開始剤の存在下で、単量体を重合することからなる、粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

10. 界面活性剤が、ラジカル重合性の乳化分散剤である、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

11. ラジカル重合性の乳化分散剤を、単量体混合物の全重量を基準にして0.1～5重量%の量で用いる、請求項10記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

12. ラジカル重合性の乳化分散剤が、アニオン性又はノニオン性の乳化分散剤である、請求項10記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

13. ラジカル重合性の乳化分散剤が、アニオン性乳化分散剤である、請求項10記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

14. 界面活性剤が、ラジカル重合性の乳化分散剤と、ラジカル重合性の乳化分散剤の重量を基準にして50重量%以下の量の重合性基を持たない乳化分散剤との混合物である、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

15. 単量体混合物を、重合系の全重量を基準にして5～80重量%の量で用いる、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

16. 重合開始剤を、単量体混合物の全重量を基準にして0.01～5重量%の量で用いる、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

17. 水溶性重合開始剤がレドックス重合開始剤である、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

18. 微粒子の平均粒径が0.1～2.0 μm である、請求項9記載の粘着剤

用水性エマルジョンの製造方法。

19. 微粒子の平均粒径が1.0～2.0 μm である、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

20. 更に、pH緩衝剤を用いる、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

21. 更に、連鎖移動剤を用いる、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

22. 単量体混合物が、単量体混合物の全重量を基準にして75～99.45重量%のそのアルキル部分の炭素数が9～13である長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル、0.5～20重量%の芳香族系ビニル単量体及び0.05～5重量%の架橋性単量体からなる、請求項9記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

23. 架橋性単量体が、一分子中に重合性の二重結合を二個以上有する単量体である、請求項22記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

24. 界面活性剤を、単量体混合物の全重量を基準にして0.1～10重量%の量で用いる、請求項22記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

25. 微粒子の平均粒径が0.1～2.0 μm である、請求項22記載の粘着剤用水性エマルジョンの製造方法。

26. 請求項1に記載の粘着剤用水性エマルジョンを脱水又は乾燥してなる、被着材に対する粘着力（JIS Z-0237）が50～3000 gf/20mmである粘着剤。

27. 請求項1に記載の粘着剤用水性エマルジョンを脱水又は乾燥してなる、被着材に対する粘着性の保持力（JIS Z-0237）が、1時間の保持後のずれ幅で20mm以下である粘着剤。

28. 請求項26に記載の粘着剤からなる粘着層を有する粘着製品。

29. 請求項27に記載の粘着剤からなる粘着層を有する粘着製品。
30. 請求項1に記載の粘着剤用水性エマルジョンの、粘着剤を作るという用途。
31. 請求項1に記載の粘着剤用水性エマルジョンを、支持体に塗布し、次いで当該エマルジョンを脱水又は乾燥することからなる、粘着製品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09J133/06, 125/02, 131/02, 133/02, 133/18, 133/24,
7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09J133/06-12, 125/02-16, 131/02-04, 133/02, 133/18-26,
7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 4-320475, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), November 11, 1992 (11. 11. 92), Claim, line 27, column 2 to line 1, column 4, line 17, column 5 to line 24, column 6 (Family: none)	1-8, 26-31 9-25
X Y	JP, 5-51570, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), March 2, 1993 (02. 03. 93), Claim, line 15, column 2 to line 9, column 6 (Family: none)	1-8, 26-31 9-25
X Y	JP, 63-86777, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), April 18, 1988 (18. 04. 88), Claim, line 9, lower right column, page 2 to line 14, lower left column, page 4 (Family: none)	1-4, 26-31 9-25
X Y	JP, 6-192341, A (Kao Corp.), July 12, 1994 (12. 07. 94),	1 - 31 9 - 25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.^a Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 13, 1996 (13. 02. 96)

Date of mailing of the international search report

March 5, 1996 (05. 03. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim, line 30, column 3 to line 20, column 4, line 2, column 5 to line 22, column 9 (Family: none)	
Y	JP, 7-82537, A (New Oji Paper Co., Ltd.), March 28, 1995 (28. 03. 95), Claim, line 6, column 6 to line 25, column 10 (Family: none)	10 - 14
X	JP, 6-192307, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claim, line 42, column 9 to line 41, column 13 (Family: none)	1-9, 15-31 10-14
Y		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁰ C09J133/06, 125/02, 131/02, 133/02, 133/18, 133/24, 7/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁰ C09J133/06-12, 125/02-16, 131/02-04, 133/02, 133/18-26, 7/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ON LINE, WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 4-320475, A (三井東圧化学株式会社), 11. 11月 1992 (11. 11. 92), 特許請求の範囲, 第2欄第27行-第4欄第1行, 第5欄第 17行-第6欄第24行 (ファミリーなし)	1-8, 26-31 9-25
X Y	JP, 5-51570, A (日本合成ゴム株式会社), 2. 3月 1993 (02. 03. 93), 特許請求の範囲, 第2欄第15行-第6欄第9行 (ファミリーなし)	1-8, 26-31 9-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑念を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を唱立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日以前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は発明の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
13. 02. 96		05.03.96
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 国 政 立 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 63-86777, A (日本合成ゴム株式会社), 18. 4月. 1988 (18. 04. 88), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9行-第4頁左下欄第14 行 (ファミリーなし)	1-4, 26-31 9-25
X Y	JP, 6-192341, A (花王株式会社), 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲, 第3欄第30行-第4欄第20行, 第5欄 第2行-第9欄第22行 (ファミリーなし)	1-31 9-25
Y	JP, 7-82537, A (新王子製紙株式会社), 28. 3月. 1995 (28. 03. 95), 特許請求の範囲, 第6欄第6行-第10欄第25行 (ファミリーなし)	10-14
X Y	JP, 6-192307, A (株式会社 日本触媒), 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲, 第9欄第42行-第13欄第41行 (ファミリーなし)	1-9, 15-31 10-14